

is almost parallel to one of the faces of its enclosing pseudocube. The interatomic distances and interbond angles below 4 Å are shown in Table 2. The average N–O bond lengths and O–N–O bond angles are 1.24 (4) Å and 120 (4)°. The magnitudes of the extinction parameters are considerably smaller than those for RbNO₃(IV) at room temperature. This suggests that the crystal of the CsNO₃(II) sample was closer to being 'ideally imperfect' than the RbNO₃(IV) sample at the same temperature.

The temperature factors of the nitrate atoms are markedly anisotropic. The thermal ellipsoids for each NO₃ group in the asymmetric unit are illustrated in Fig. 2. One O atom in each group [O(2ⁱ), O(6ⁱ), and O(8ⁱ), respectively] has significantly larger thermal ellipsoids than the other O atoms within its group. This could explain the apparent foreshortening of the N(1ⁱ)–O(2ⁱ) distance to 1.16 Å, the N(3ⁱ)–O(8ⁱ) distance to 1.21 Å, and the apparent distortion of the nitrate groups generally, when compared to the configurations found for NO₃ groups in other nitrate compounds (*e.g.* Lucas, Ahtee & Hewat, 1979).

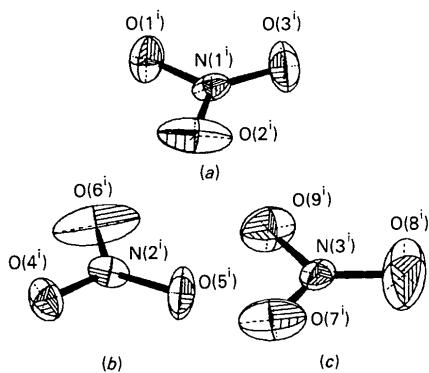


Fig. 2. The anisotropic thermal ellipsoids, drawn to include 50% probability, of the three nitrate groups in the asymmetric unit. (Their orientations, but not relative positions, are as in Fig. 1.)

The crystal structure of CsNO₃(II) determined is consistent with the observed properties of optical activity and pyroelectricity. The presence of a unique polar axis in its point group for pyroelectric behaviour is confirmed. The centroid of the Cs-cation pseudocubic lattice (surrounding the NO₃ anion) and that of the enclosed anion are displaced relative to each other along the *c* direction which is consistent with the observed presence of an electric moment.

The author thanks Dr J. K. Nimmo for some assistance during the data collection and the initial stages of data reduction. The use of the facilities of the Australian Institute of Nuclear Science and Engineering (AINSE) and the Australian Atomic Energy Commission (AAEC) is gratefully acknowledged. This work was supported by an AINSE Research Grant.

References

- BROOKER, M. H. (1973). *J. Chem. Phys.* **59**, 5828–5829.
 BURY, P. C. & McLAREN, A. C. (1969). *Phys. Status Solidi*, **31**(2), 799–806.
 DELACY, T. P. & KENNARD, C. H. L. (1971). *Aust. J. Chem.* **24**, 165–167.
 FERRONI, E., SABATINI, A. & ORIOLI, P. (1957). *Gazz. Chim. Ital.* **87**, 630–637.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV, p. 323. Birmingham: Kynoch Press.
 KARPOV, S. V. & SHULTIN, A. A. (1970). *Phys. Status Solidi*, **39**, 33–38.
 LUCAS, B. W., AHTEE, M. & HEWAT, A. W. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 1038–1041.
 MOORE, F. H. (1980). Private communication, AINSE, Lucas Heights, NSW.
 OWEN, W. R. & KENNARD, C. H. L. (1971). *Aust. J. Chem.* **24**, 1295–1296.
 PLYUSCHEV, V. E., MARKINA, I. B. & SHKLOVER, L. P. (1956). *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **108**, 645–647.
 SCHNEIDER, C. S. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 375–379.
 SHAMSUZZOHA, M. & LUCAS, B. W. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 2353–2357.

Acta Cryst. (1983). **C39**, 1594–1597

Structure de l'Oxypentasulfure de Gallium et de Trilanthane, GaLa₃OS₅

PAR S. JAULMES, A. MAZURIER ET M. GUITTARD

Laboratoire de Physique et Laboratoire de Chimie Minérale Structurale (associé au CNRS n° 200), Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de Paris-Luxembourg, 4 avenue de l'Observatoire, 75270 Paris CEDEX 06, France

(Reçu le 17 mars 1983, accepté le 1 août 1983)

Abstract. $M_r = 662.74$, orthorhombic, $Pnma$, $a = 5.08$ Mg m⁻³, Mo $K\alpha$, $\lambda = 0.71069$ Å, $\mu = 19.0$ mm⁻¹, 10.78 (1), $b = 4.03$ (1), $c = 19.95$ (1) Å, $V = 866.7$ Å³, $Z = 4$, $D_m(293\text{ K}) = 4.94$ (5), $D_x = 5.08$ Mg m⁻³, Mo $K\alpha$, $\lambda = 0.71069$ Å, $\mu = 19.0$ mm⁻¹, $F(000) = 1160$, 293 K, $R = 0.027$ for 1432 unique reflexions. The La atoms are in eight- and ninefold

coordinations and the Ga atom has a tetrahedral environment. The structure contains rings of O–La–O–La which form chains parallel to the *b* direction.

Introduction. Le composé GaLa_3OS_5 se trouve sur la section La_2S_3 – GaLaOS_2 du ternaire Ga_2S_3 – La_2O_3 – La_2S_3 .

Il est préparé par union des trois composés constituants en ampoule scellée sous vide, à 1273 K pendant 24 h. Les cristaux s'obtiennent dans un bain de KBr fondu.

GaLa_3OS_5 subit une décomposition péritectique à 1375 K.

Partie expérimentale. Les cristaux ont un aspect brillant, jaune orangé, sous forme d'aiguilles parallélépipédiques ($35 \times 30 \times 415 \mu\text{m}$); une étude préliminaire avec une chambre de Weissenberg a permis de déterminer les paramètres de la maille et le groupe spatial $Pn2_1a$, ou $Pnma$ ($0kl: k+l=2n, hk0: h=2n$); la répartition statistique des facteurs de structure normalisés en fonction de leur intensité est cohérente avec le groupe centrosymétrique $Pnma$; D_m mesurée par pycnométrie; les paramètres cristallins ont été affinés sur diffractomètre automatique Nonius CAD-4 avec 15 réflexions indépendantes ($0 < \theta < 30^\circ$); 1434 réflexions indépendantes, $[(\sin \theta)/\lambda]_{\text{max}} = 0,703 \text{ \AA}^{-1}$ ($0 < h < 15; 0 < k < 5; 0 < l < 28$); trois réflexions de référence ($3\bar{2}1, 0,0,10, 0,3,13$), intensités mesurées 24 fois chacune; l'écart-type relatif sur l'instabilité $\sigma_i = 0,03$; deux réflexions trop fortes (020 et 040) ayant saturé le compteur de l'appareil, nous n'avons conservé que 1432 réflexions, corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation; correction d'absorption avec le programme de J. A. Ibers, d'après la méthode analytique décrite par de Meulenaer & Tompa (1965). Les facteurs de structure normalisés calculés avec un facteur d'agitation thermique obtenu par la méthode statistique de Wilson, $B = 0,41 \text{ \AA}^2$. 190 facteurs de structure normalisés $> 1,50$; *MULTAN80* (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1980); série de Fourier, calculée à partir des phases, qui a la figure de mérite la plus élevée, fait apparaître, dans l'unité asymétrique, trois pics de poids élevé que l'on attribuera à du lanthane et un pic de moindre poids considéré comme du gallium; plusieurs autres séries de Fourier des différences avec des phases de La et Ga permettent de placer successivement tout d'abord les cinq atomes de soufre et l'atome d'oxygène; positions introduites dans *ORXFLS* de Busing (1971); facteurs de diffusion donnés par *International Tables for X-ray Crystallography* (1974); après plusieurs cycles d'affinements, basés sur *F*, les facteurs d'agitation thermique anisotropes sont introduits pour tous les atomes; facteurs de structure corrigés de l'extinction secondaire, sensiblement isotrope pour le cristal choisi et du type I défini par Becker & Coppens (1975) (cristal mosaïque):

la distribution angulaire est gaussienne, valeur moyenne $42''$; $w_F = 1/\sigma^2(F)$, $R_w = 0,028$ pour 1432 réflexions indépendantes compte tenu de la dispersion et de la diffusion anormale ($S = 4,97$); les fluctuations de la densité électronique sur la dernière carte de Fourier différence varient de $-0,77$ à $0,93 \text{ e \AA}^{-3}$.*

Discussion. Les coordonnées atomiques relatives et les facteurs d'agitation thermique isotrope obtenus sont rassemblés dans le Tableau 1.

* Les listes des facteurs de structure et des paramètres thermiques anisotropes ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 38786: 10 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs de température équivalents isotropes B_{eq} pour GaLa_3OS_5

$$B_{\text{eq}} = \frac{8}{3}\pi^2 \sum U_{ij}$$

Les écarts types sur les coordonnées sont entre parenthèses.

	x	y	z	B_{eq} (Å^2)
La(1)	0,40091 (3)	$\frac{1}{2}$	0,16353 (2)	0,48 (9)
La(2)	0,64792 (3)	$\frac{1}{2}$	0,01015 (2)	0,42 (9)
La(3)	0,02028 (3)	$\frac{1}{2}$	0,10354 (2)	0,53 (8)
Ga	0,29401 (7)	$\frac{1}{2}$	0,78938 (4)	0,6 (1)
S(1)	0,6478 (2)	$\frac{1}{2}$	0,26089 (8)	0,7 (2)
S(2)	0,6286 (1)	$\frac{1}{2}$	0,53458 (8)	0,7 (2)
S(3)	0,9144 (1)	$\frac{1}{2}$	0,62041 (8)	0,5 (2)
S(4)	0,5886 (1)	$\frac{1}{2}$	0,71217 (8)	0,8 (2)
S(5)	0,2788 (1)	$\frac{1}{2}$	0,61565 (8)	0,5 (2)
O	0,4253 (4)	$\frac{1}{2}$	0,0425 (2)	0,6 (2)

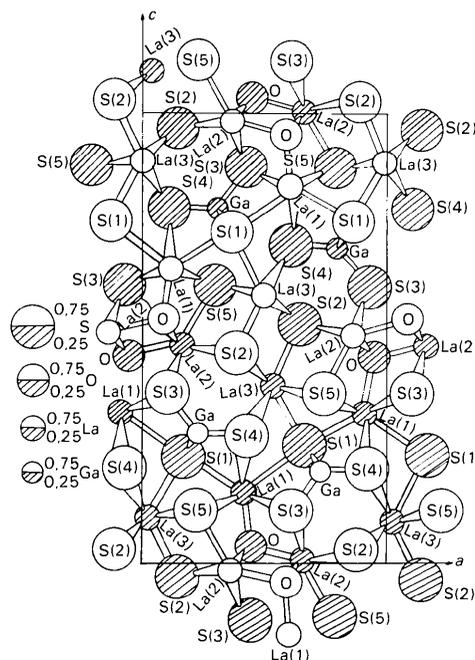


Fig. 1. Projection de la structure parallèlement à la direction [010].

La Fig. 1 donne une projection de la structure parallèlement à la direction b . Tous les atomes sont en position $4(c)$ ($y = \frac{1}{4}$ ou $\frac{3}{4}$).

Les atomes de gallium ont un environnement tétraédrique formé exclusivement d'atomes de soufre. Ces tétraèdres forment des chaînes parallèles à la direction b et ne mettent en commun qu'un seul sommet, l'atome de soufre S(1). Les distances Ga—S (Tableau 2) valent 2,21 et 2,34 Å. Comme dans de nombreuses structures contenant du gallium, il y a deux distances plus courtes et deux distances en bon accord avec la somme des rayons ioniques dans les structures tétraédriques (Shannon & Prewitt, 1969): 0,47 (Ga) + 1,84 (S) = 2,31 Å.

Les atomes de lanthane sont à l'intérieur de prismes di- ou tricapés. Seul La(3) est exclusivement lié à du soufre, tandis que les environnements de La(1) et de La(2) sont mixtes:

	prisme	plan équatorial
La(1)	6 S	2 S et 1 O
La(2)	4 S et 2 O	1 S et 2 O
La(3)	6 S	2 S.

Les distances La—S moyennes sont bien homogènes: 3,079 (2) Å pour La(1), 3,070 (2) Å pour La(2) et 3,021 (2) Å pour La(3).

L'atome d'oxygène n'est lié qu'au lanthane. Il est tétracoordiné à 3 La(2) et 1 La(1). Les atomes de lanthane forment des tétraèdres qui s'assemblent en chaînes parallèles à la direction b (Fig. 2a).

Les liaisons de l'oxygène avec La(1) font un angle de 20° environ avec la perpendiculaire à la chaîne de ces tétraèdres (Fig. 2b).

Ces tétraèdres mettent une arête en commun et leurs sommets La(1) situés en dehors du plan formé par les La(2) pointent alternativement de part et d'autre de ce plan. Ce ruban a pour formule globale $(La_2O)_n$. Il dérive de l'arrangement hexagonal des tétraèdres La_4O qui forment un plan $(LaO)_n$, arrangement que l'on rencontre dans LaOF de type 'tysonite' (Caro, 1966; Caro & Derouet, 1970) et dans divers hydroxycarbonates de lanthane (Caro, Lemaitre-Blaise, Dexpert & Sawyer, 1971).

Dans le ruban de $GaLa_3OS_5$, les faces de deux tétraèdres contiguës formées par les atomes La(2) sont dans le prolongement l'une de l'autre et contiennent un centre de symétrie du groupe spatial.

La disposition d'atomes d'oxygène au centre de tétraèdres de lanthane formant des rubans dans la structure a déjà été observée mais les rubans ont une structure différente: $(La_4O_3)_n$ dans $La_4O_3(AsS_3)_2$ (Palazzi & Jaulmes, 1981), $(La_5O_3)_n$ dans $In_6La_{10}O_6S_{17}$ (Gastaldi, Carré & Pardo, 1982).

Les atomes de soufre sont pentacoordinés. L'atome S(1) est lié à trois atomes de lanthane situés dans son plan et à deux atomes de gallium situés de part et d'autre de celui-ci. Les atomes S(2) et S(5) sont à

l'intérieur de pyramides à base rectangulaire formées exclusivement par le lanthane. Enfin, les atomes S(3) et S(4) sont à l'intérieur de pyramides à base rectangulaire de lanthane et dont les sommets sont occupés par un atome de gallium.

Les distances ont été calculées avec le programme ORFFE (Busing, Martin & Levy, 1964).

Nous présentons ici la structure d'un troisième oxy-sulfure mixte de lanthane et de gallium qui vient

Tableau 2. Distances (Å) interatomiques pour $GaLa_3OS_5$

Code des opérations de symétrie: nul x, y, z ; (i) $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z$; (ii) $-x, \frac{1}{2} + y, -z$; (iii) $\frac{1}{2} - x, -y, \frac{1}{2} + z$.		Code des opérations de translations: nul position initiale; (1) 100; (2) $\bar{1}00$; (3) $00\bar{1}$; (4) 101; (5) $10\bar{1}$; (6) $\bar{1}01$; (7) $\bar{1}10$; (8) $01\bar{1}$; (9) $11\bar{1}$; (10) $1\bar{1}1$.	
Polyèdres Ga—S			
Ga—S(1 ^{ii,10})	2,335 (1)		
—S(1 ^{ii,4})	2,335 (1)		
—S(3 ^{i,6})	2,219 (2)		
—S(4 ^{i,6})	2,215 (2)		
Polyèdres La—S			
La(1)—O	2,429 (5)	La(2)—O	2,486 (5)
—S(1)	3,296 (2)	—O ^{ii,1}	2,404 (3)
—S(1 ^{i,2})	3,118 (2)	—O ^{ii,7}	2,404 (3)
—S(3 ^{iii,3})	2,960 (1)	—S(2 ^{iii,9})	3,178 (2)
—S(3 ^{iii,9})	2,960 (1)	—S(2 ^{iii,5})	3,178 (2)
—S(4 ^{ii,4})	3,196 (2)	—S(3 ^{iii,9})	3,057 (1)
—S(4 ^{ii,10})	3,196 (2)	—S(3 ^{iii,5})	3,057 (1)
—S(5 ^{iii,8})	2,954 (1)	—S(5)	2,879 (2)
—S(5 ^{iii,3})	2,954 (1)		
La(3)—S(1 ^{i,2})	3,034 (2)		
—S(2 ^{i,2})	2,993 (2)		
—S(2 ^{iii,8})	2,920 (1)		
—S(2 ^{iii,3})	2,920 (1)		
—S(4 ^{iii,8})	3,183 (2)		
—S(4 ^{iii,3})	3,183 (2)		
—S(5 ^{iii,3})	2,968 (1)		
—S(5 ^{iii,8})	2,968 (1)		

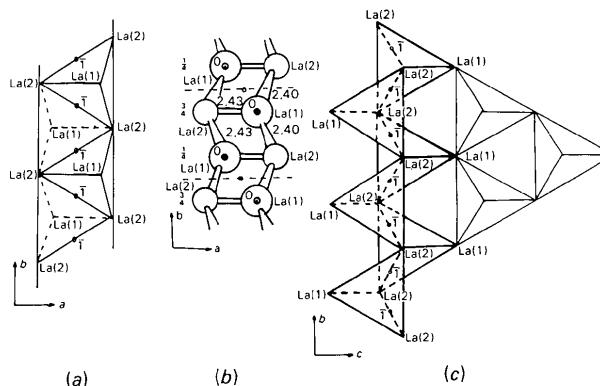


Fig. 2. Arrangement des tétraèdres La_4O . (a) Arrangement des tétraèdres La_4O dans la chaîne parallèle à $[010]$. (b) Projection des liaisons interatomiques sur (001) . (c) Projection de la chaîne parallèlement à la direction $[100]$ mettant en évidence l'amorce d'un arrangement hexagonal.

s'ajouter à de nombreux autres que nous avons précédemment décrits.

Dans GaLa_3OS_5 , la terre rare reste bien seule, liée à l'oxygène, comme dans $(\text{LaO})_4\text{As}_2\text{S}_5$ et $(\text{CeO})_4\text{Ga}_2\text{S}_5$ (Jaulmes, Godlewski, Palazzi & Etienne, 1982) mais ne forme pas de plans $(\text{LaO})_n$ indéfinis parce que le rapport La/O égal à trois est très supérieur à l'unité et que l'on n'a jamais observé de terre rare en position interstitielle dans les oxysulfures à feuillet plan $(\text{LaO})_n$.

Comme deux autres oxysulfures où le rapport La/O est supérieur à 1 (La_4O_3) (AsS_3)₂ et $(\text{La}_5\text{O}_3)_2\text{In}_6\text{S}_{17}$, la terre rare confine l'oxygène dans des rubans indéfinis. Ils n'ont pas la même structure que $(\text{La}_4\text{O}_3)_n$ ou que $(\text{La}_5\text{O}_3)_n$ mais se présentent sous la forme de tétraèdres soudés et alternés.

GaLa_3OS_5 possède, d'autre part, un rapport M/La égal à 0,33 et tombe donc dans un domaine où le second métal, M , ne peut manifester sa tendance à se lier à l'oxygène, ce qui est le cas de LaGaOS_2 (Jaulmes, 1978) ($\text{Ga}/\text{La} = 1$) et de $\text{La}_{3,33}\text{Ga}_6\text{O}_2\text{S}_{12}$ (Mazurier, Guittard & Jaulmes, 1982) ($\text{Ga}/\text{La} = 1,8$). Ainsi, la formation de tétraèdres La_4O assemblés en rubans dans cette structure, s'inscrit-elle de façon logique dans les familles d'oxysulfures mixtes contenant une terre rare légère et un autre métal.

Acta Cryst. (1983). **C39**, 1597–1599

Structure d'un Polyphosphate Mixte de Lithium et de Potassium, $\text{LiK}(\text{PO}_3)_2$

PAR N. EL-HORR,* M. BAGIEU ET I. TORDJMAN

Laboratoire de Cristallographie, Centre National de la Recherche Scientifique, Laboratoire associé à l'USMG, 166 X, 38042 Grenoble CEDEX, France

(Reçu le 9 juin 1983, accepté le 1 août 1983)

Abstract. $M_r = 204.0$, monoclinic, $P2_1/a$, $a = 15.43$ (1), $b = 5.512$ (5), $c = 13.72$ (1) Å, $\beta = 108.53$ (5)°, $V = 1106.4$ Å³, $Z = 8$, $D_x = 2.449$ Mg m⁻³, $\text{Mo } K\alpha$, $\lambda = 0.7107$ Å, $\mu = 1.847$ mm⁻¹, $F(000) = 800$, $T = 298$ K, $R = 0.031$ for 1818 independent reflexions. The $(\text{PO}_3)_\infty$ chains run along the \mathbf{a} direction with a period of eight tetrahedra. The LiO_4 tetrahedra alternate with the KO_9 polyhedra and form double chains along \mathbf{c} .

Introduction. Parmi les phosphates mixtes de cations monovalents, seulement trois types de composés étaient cristallographiquement connus jusqu'à présent. Il s'agit d'abord des trimétaphosphates de formule $\text{Na}_2M^I\text{P}_3\text{O}_9$ avec $M^I = \text{K}, \text{Rb}, \text{Tl}, \text{NH}_4$ dont la structure-type a été

Références

- BECKER, P. & COPPENS, P. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, 417–425.
 BUSING, W. R. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 683–684.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE*. Report ORNL-TM-306. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 CARO, P. (1966). *C. R. Acad. Sci. Paris Sér. C*, **262**, 992–995.
 CARO, P. & DEROUET, J. (1970). *C. R. Acad. Sci. Paris Sér. C*, **270**, 1370–1373.
 CARO, P., LEMAITRE-BLAISE, M., DEXPERT, H. & SAWYER, J. (1971). *C. R. Acad. Sci. Paris Sér. C*, **272**, 57–59.
 GASTALDI, L., CARRÉ, D. & PARDO, M. P. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 2365–2367.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV, pp. 71–78. Birmingham: Kynoch Press.
 JAULMES, S. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 2610–2612.
 JAULMES, S., GODLEWSKI, E., PALAZZI, M. & ETIENNE, J. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 1707–1710.
 MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J. P. & WOLFSON, M. M. (1980). *MULTAN80. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.
 MAZURIER, A., GUITTARD, M. & JAULMES, S. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 379–382.
 MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.
 PALAZZI, M. & JAULMES, S. (1981). *Acta Cryst.* **B37**, 1340–1342.
 SHANNON, R. D. & PREWITT, C. T. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 925–946.

établie par Tordjman, Durif & Cavero Gherzi (1974) à partir du sel $\text{Na}_2\text{KP}_3\text{O}_9$ et également du trimétaphosphate monohydraté $\text{LiK}_2\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dont la structure a été déterminée par Eanes & Ondik (1962). Dans les deux cas, les études structurales ont montré une configuration en cycles de l'anion. Un seul exemple de configuration en chaînes a été trouvé: il s'agit du polyphosphate $\text{Li}_2\text{NH}_4(\text{PO}_3)_3$ étudié par Averbuch-Pouchot, Durif & Guitel (1976).

Cependant, l'étude systématique des diagrammes de phase LiPO_3 – $M^I\text{PO}_3$ entreprise par Cavero Gherzi (1975) avait mis en évidence l'existence d'une série de composés de formule $\text{Li}M^I(\text{PO}_3)_2$ avec $M^I = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$. Seul le sel de lithium et de potassium avait été caractérisé cristallographiquement. L'objet de notre étude était donc de reproduire les cristaux $\text{LiK}(\text{PO}_3)_2$ pour compléter cette étude par une détermination structurale. La préparation a conduit en fait à la

* CNRS, BP 11-8281 Beyrouth, Liban.